

生漆と金属粉末との反応初期生成物の 液体クロマトグラフ/質量分析による分子構造について^{1) 2)}

蜷川 彰・畑 篤

(平成5年10月29日受理)

要 旨

生漆と鉄、亜鉛およびマンガン粉末との反応初期生成物をODSカラムを用いた高速液体クロマトグラフ/質量(LC/MS)分析計でおこなった。生成物は金属種によって差異が認められ、亜鉛とマンガンからはトリエン型ウルシオール³⁾の3水和物と推定される化合物を、一方、鉄からは特異な化合物は検出されなかった。

キーワード

生漆, ウルシオール, 金属粉末, 液体クロマトグラフ/質量分析

1 緒 言

生漆と鉄、亜鉛およびマンガン粉末との反応による金属種による取り込み量について、既報³⁾で報告した。また、前報²⁾では生漆と金属粉末との反応による反応生成物への影響をGPCカラムを用いた高速液体クロマトグラフ/質量(LC/MS)分析計で測定したが、生成物の種類には金属種による差異は認められず、亜鉛粉末が他の金属に比較してウルシオール中の2量体成分の減少を認めるにとどまった。本報では反応初期生成物への影響を、より詳しく分析するためODSカラムを用いたLC/MS分析計で検討した。

2 実 験

2.1 試 料

生漆は中国産(高岡市 大場商店)を使用した。ウルシオール, 鉄粉末, 亜鉛粉末, マ

ンガン粉末は前報²⁾と同様に処理したものを使用した。

2.2 実験方法

前報²⁾と同様の方法でおこなった。

2.3 高速液体クロマトグラフ/質量分析装置

島津LCMS-QP1100EX, カラム; STR ODS-II, 4.6mm I.D.×25cm, カラム温度; 40°C, 移動相; メタノール, 流量; 1.0ml/min。

3 結果と考察

3.1 ウルシオールおよび生漆と各種金属粉末との反応生成物の液体クロマトグラフ(LC)

ウルシオールおよび生漆と鉄, 亜鉛, マンガン粉末との反応初期生成物のLCの結果を図1, 2, 3および4に示す。検出には紫外線

波長 220nm を使用した。図から分かるようにウルシオールおよび反応初期生成物は相当に複雑な混合物であることを示している。しかし、感度が高く検出されていても絶対量が少ない場合には次項の 3.2 の全イオンクロマトグラフ(TIC)にピークとしてはあらわれていない。また、図中のピーク番号は 3.2 項のマスペクトルの分析結果に対応する。

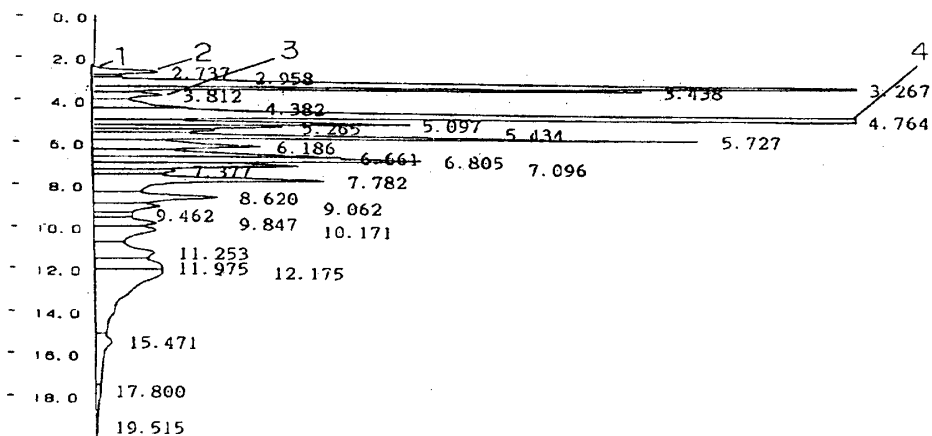


図1 ウルシオールの LC

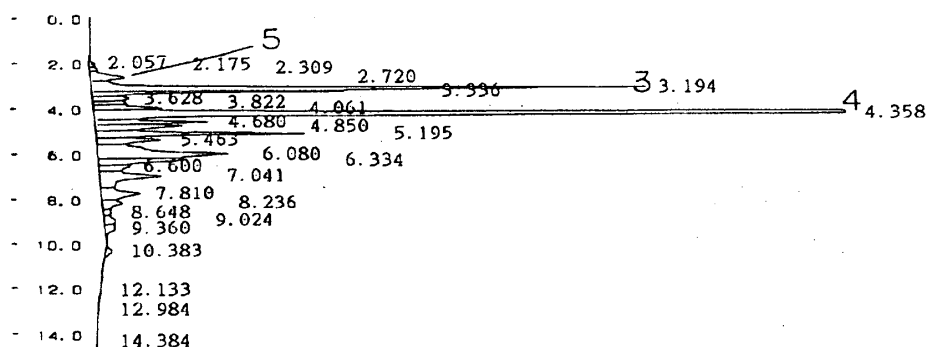


図2 生漆と鉄粉末との反応生成物の LC

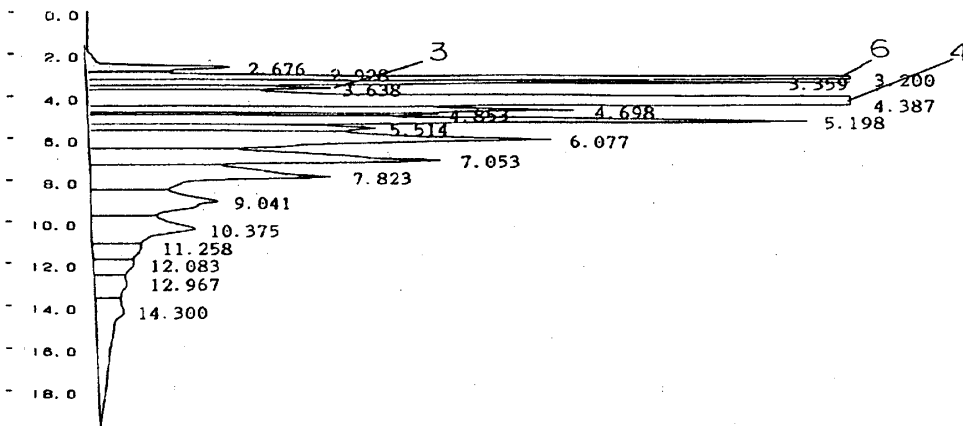


図3 生漆と亜鉛粉末との反応生成物の LC

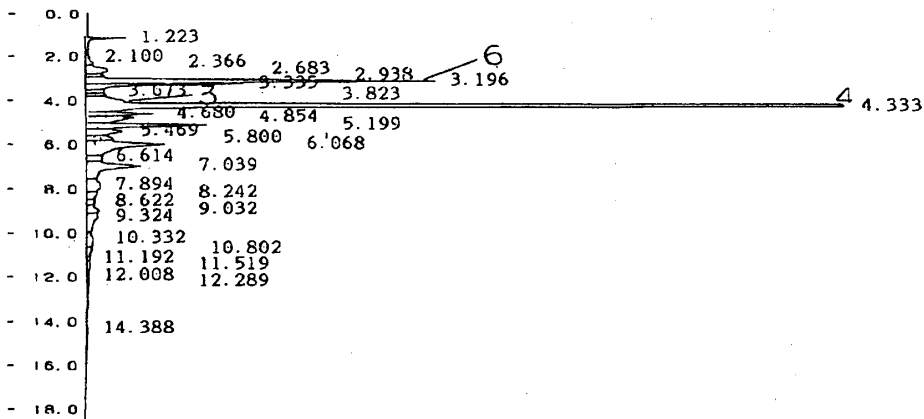


図4 生漆とマンガン粉末との反応生成物の LC

3. 2 ウルシオールおよび生漆と各種金属粉末との反応生成物の全イオンクロマトグラフ (TIC) とマススペクトル (MS)

ウルシオールのTICおよび、それぞれのピーク番号のMSを図5に示す。TIC (a) には大きく4つのピークが認められる。ピー

ク番号1のMS (b) からは MH^+ 155, ピーク番号2のMS (c) からは MH^+ 251, ピーク番号3のMS (d) からは MH^+ は333, ピーク番号4のMS (e) からは MH^+ は315と推定された。

生漆と鉄粉末との反応生成物のTICおよび

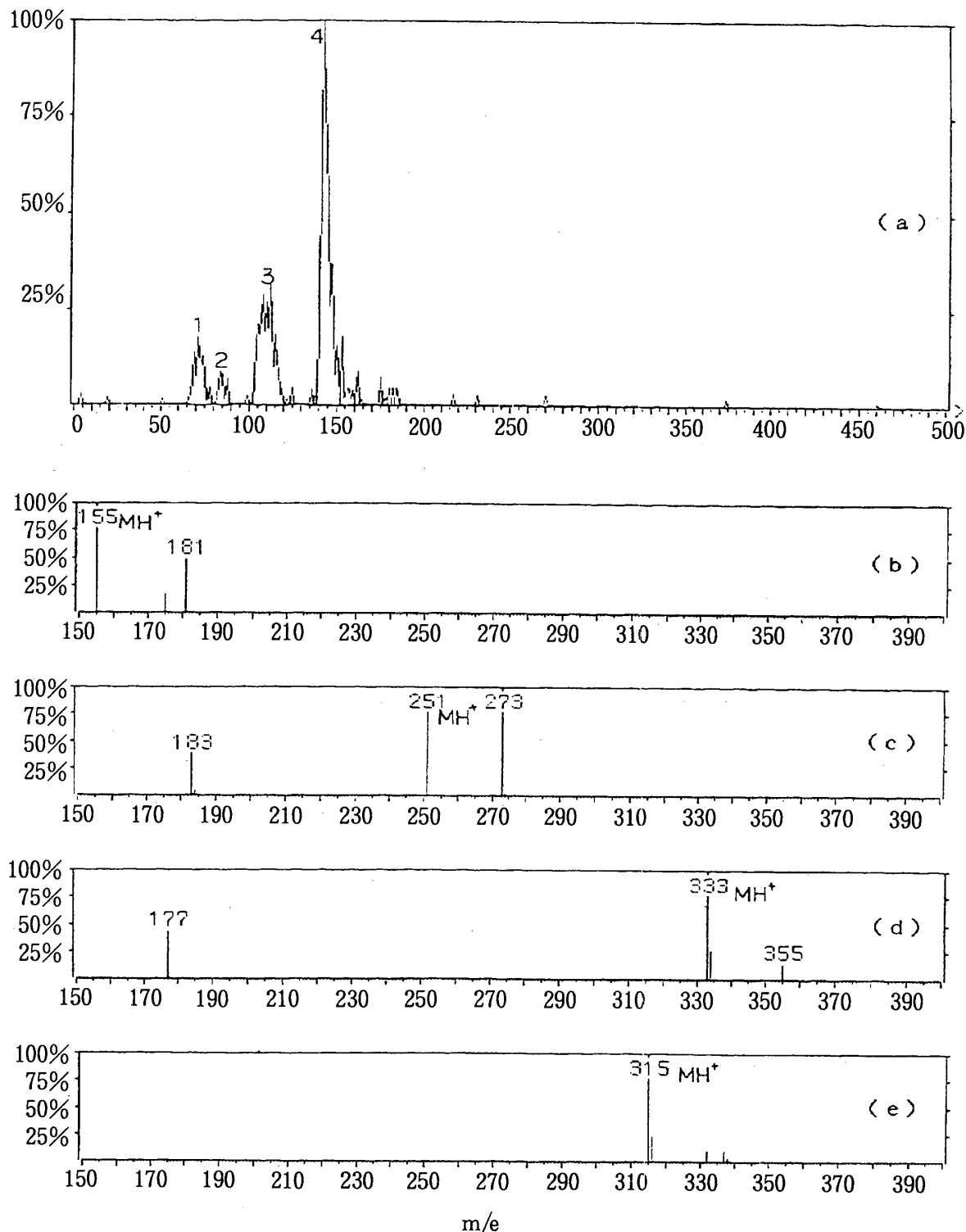


図5 ウルシオールのTICとMS

び、それぞれのMSを図6に示す。T I C (a)には3つのピークが認められる。ウルシオールとT I Cと比較してピーク番号3のピークが大きくなり、さらにピーク番号5のピークが新しく現れている。図中のピーク番号5のMS (b)からは特定の MH^+ を決定

出来なかった。ピーク番号3のMS (c)からは MH^+ 333、ピーク番号4のMS (d)からは MH^+ は315と推定され、前出の図5と同一の化合物と推定される。

生漆と亜鉛粉末との反応生成物のT I Cおよび、それぞれのピーク番号のMSを図7に

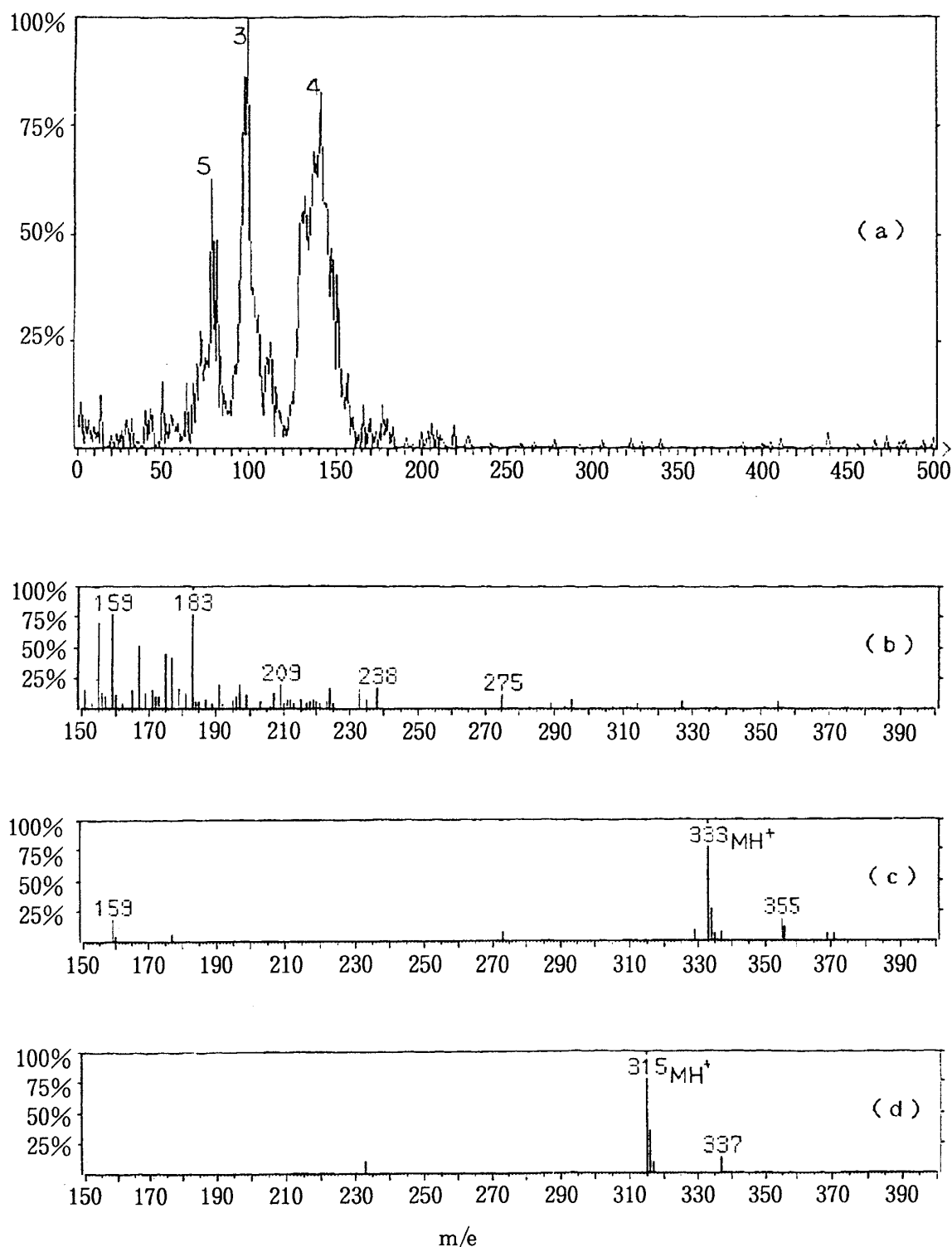


図6 生漆と鉄粉末との反応生成物のT I CとMS

示す。T I C (a) には3つのピークが認められる。特にピーク番号6が新しく大きく現れて、前出の図5, 6の結果とは顕著な差が認められた。ピーク番号6のMS (b) からは MH^+ は355と推定された。ピーク番号3のMS (c), およびピーク番号4のMS

(d) からは、それぞれ MH^+ 333, 315と推定され、前出の図5, 6のピーク番号と同一の化合物と推定される。

生漆とマンガン粉末との反応生成物のT I Cおよび、それぞれのMSを図8に示す。T I C (a) には3つのピークが認められ、

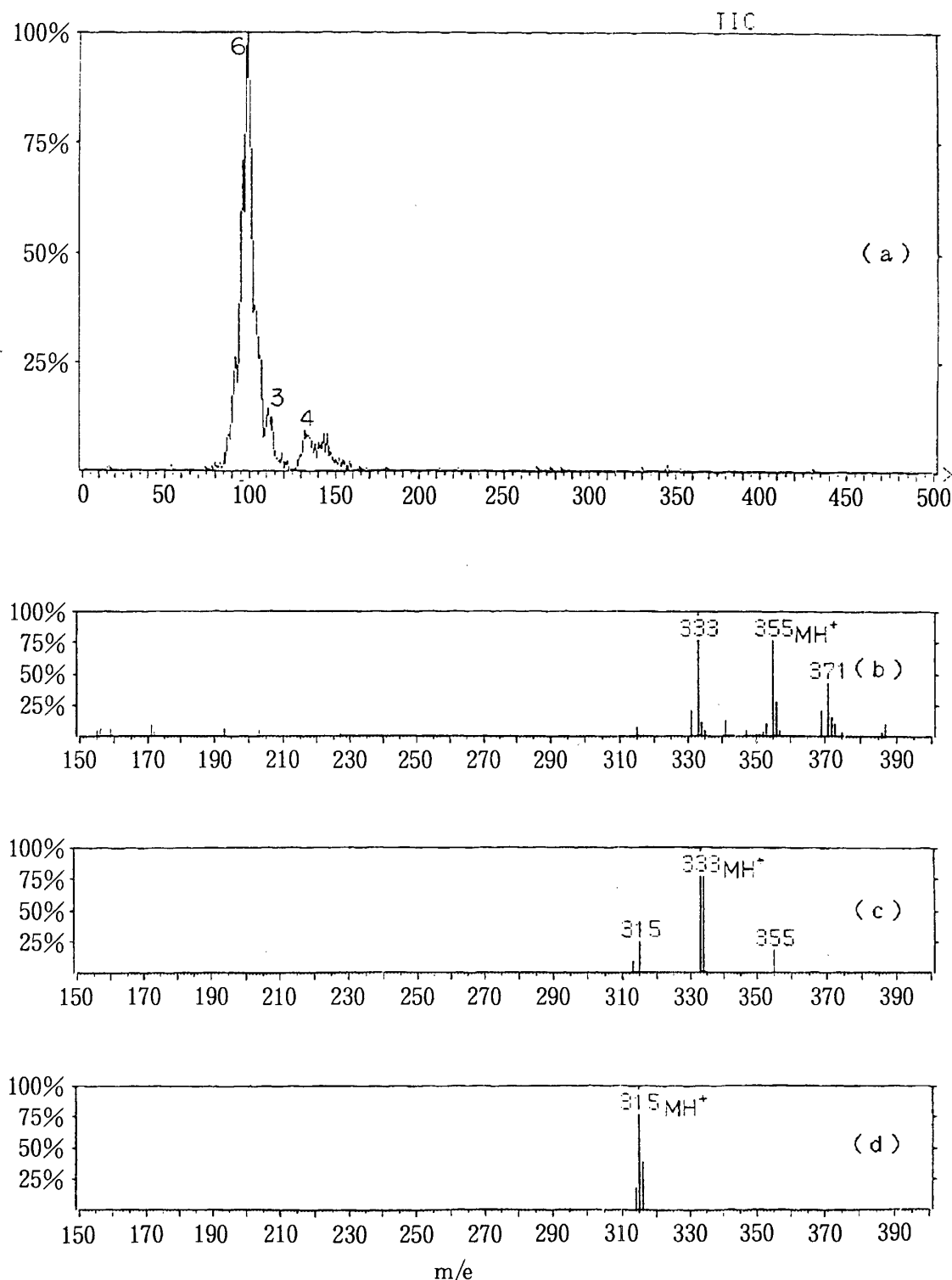


図7 生漆と亜鉛粉末との反応生成物のT I CとMS

亜鉛粉末の結果と同様にピーク番号6が大きい。ピーク番号6のMS (b)からは MH^+355 と推定され、亜鉛の場合と同一の化合物が生成していると推察される。ピーク番号3およ

びピーク番号4のMS (c, d)からは MH^+ はそれぞれ333と315と推定され、図5-7と同一の化合物と推定される。

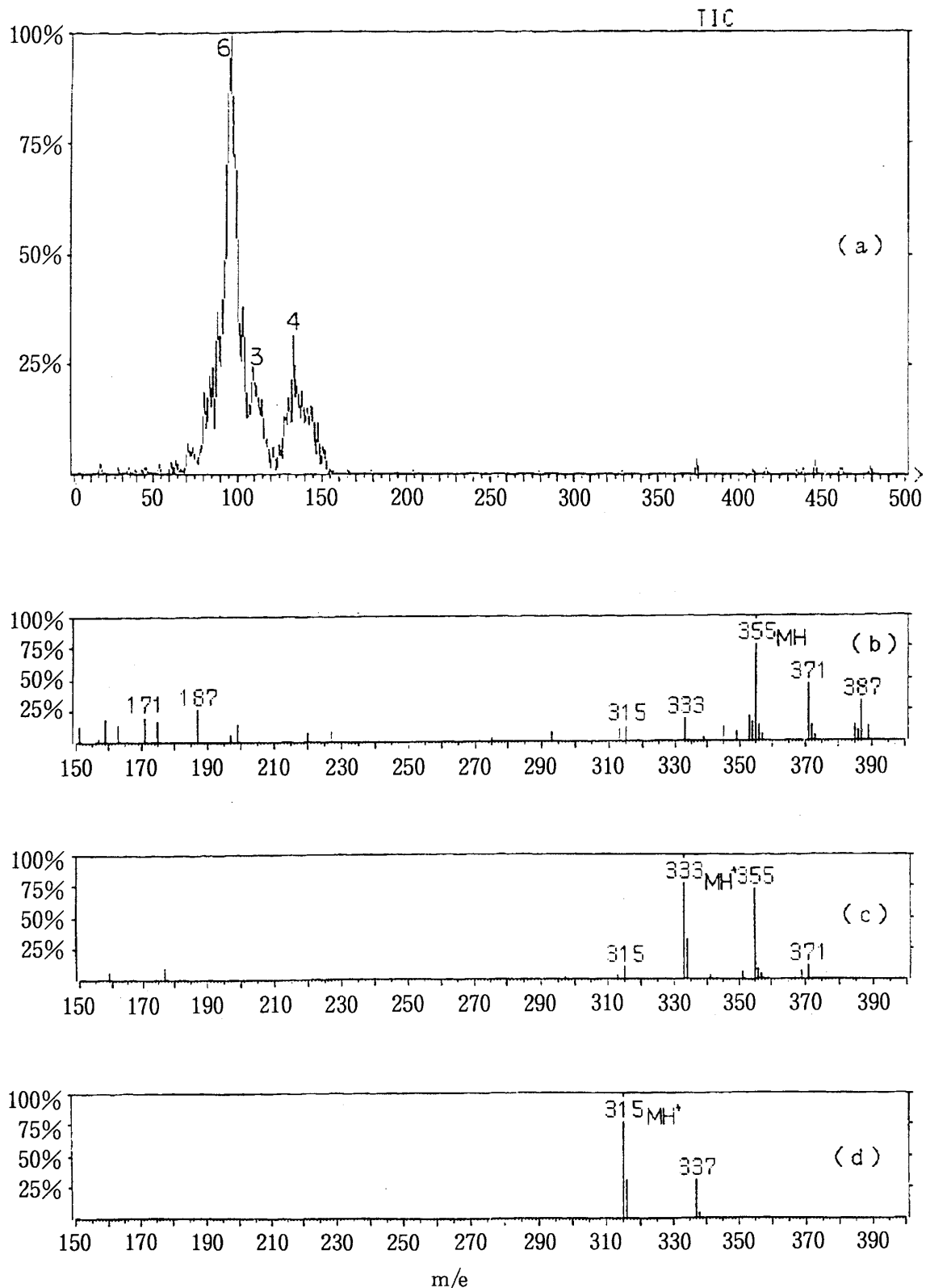


図8 生漆とマンガン粉末との反応生成物のTICとMS

3.3 マススペクトルから推定される分子構造

図5, 6, 7および8に示されたピークの各番号の MH^+ から推定される分子量と分子構造を図9に示す。以下ピーク番号順に説明する。ピーク番号1は分子量154と推定されることから、ウルシオール⁴⁾の側鎖が酸化されて切断したアルコール誘導体と推定される。ピーク番号2は分子量250と推定されることから、ウルシオールの側鎖の8-位に酸化反応⁴⁾があり、9-位で切断した化合物と推定される。ただし、図中に

ピーク番号	推定分子量	推定構造
1	154	
2	250	
3	332	
4	314	
5	?	
6	354	

図9 MSから推定される分子構造

示すように酸化された状態はエノール型、ケト型、アルデヒド型と考えられるが、化合物の安定性からは、エノール型またはケト型となっているものと思われる。ピーク番号3は分子量332と推定されることから、トリエン型ウルシオール⁴⁾ (分子量314) に H_2O 1分子 (分子量18) が付加した分子構造と推定される。 H_2O 分子の付加位置は反応性の高い側鎖の8-位⁴⁾が妥当と思われる。ピーク番号4の分子量は314と推定されることから、これは代表的なトリエン型

ウルシオール⁴⁾と思われる。ピーク番号5の場合、分子量が特定できないため、構造の推定は出来なかった。ピーク番号6は分子量354と推定出来ることから、トリエン型ウルシオールの3つの二重結合全部に H_2O が付加し、末端炭素が切断された構造が考えられる。

3.4 考 察

ウルシオールにはピーク番号1, 2, 3, 4に示す化合物が推定された。ピーク番号1, 2の構造の化合物はウルシオールの酸化切断が起こっていることを示すものである。生漆も古くなるとだんだんと酸っぱい臭いがしてくることは知られている。また、宮腰⁵⁾は生漆中の酸成分を調べ低級脂肪酸の存在を確かめている。本報の結果も、これらの事実を支持する結果となった。以上のことから、生漆は早い段階から側鎖の切断反応が進んでいるものと思われる。ピーク番号3の構造の化合物は前報²⁾でも報告した化合物であり、トリエン型ウルシオールに H_2O 1分子の付加物

である。ピーク番号4の構造はトリエン型ウルシオールであり、ウルシオールの主成分のピークが検出されたものである。

鉄粉末と生漆との反応初期生成物から、ウルシオールの結果と比較すると、ピーク番号1, 2が消えて、新しくピーク番号5が検出された。このものはそのMSを見る限りでは低分子領域にスペクトルがみとめられることから、ウルシオールの酸化分解生成物と思われる。また、ピーク番号4のウルシオールが残っているが、ピーク番号3が大きくなっていることは注目に値する。

亜鉛およびマンガンと生漆との反応初期生成物からは、前二者の結果にしてピーク番号

6 が新しくあらわれ、亜鉛およびマンガンが鉄とは大きく異なる結果が得られた。すなわち、亜鉛およびマンガンはトリエン型ウルシオール⁶⁾の二重結合へのH₂Oの付加反応が促進されていることである。

鉄では反応物に大きな変化が認められず、亜鉛やマンガンからウルシオールに3分子のH₂O付加物が検出されたことは興味深い。既報³⁾で報告した様に、これら3種の金属粉末と生漆との静置反応1時間の反応物の赤外吸収スペクトルでは、鉄や亜鉛との反応物には大きな変化が認められないが、マンガンとの反応物では1500cm⁻¹の吸収が大きくなり、酸化等の反応が起きていることを示す結果を得た。また、反応条件を高めた攪拌反応3時間の反応物の赤外吸収スペクトルでは鉄、マンガンとなるにつれて1700cm⁻¹のケトンに起因する吸収が大きくなり、マンガンが3種の金属中では最も酸化反応が進みやすいと認められる結果を得た。さらに、生漆からの塗膜と3種の金属粉末との3時間攪拌反応した漆からの塗膜の赤外吸収スペクトルに

は、鉄からの塗膜に比較して亜鉛やマンガン添加の塗膜には1512cm⁻¹付近に酸化反応に起因する大きな吸収が認められた。すなわち、これら3種の金属では鉄は最も生漆に酸化反応を起こさせない金属であった。本報の結果も、亜鉛やマンガンではウルシオール中最も活性と予想されるトリエン型ウルシオールに酸化反応を起こしているが、鉄ではH₂O1分子の付加体のみで、ウルシオールが残っていることから、鉄は他の2種の金属よりは生漆に対して酸化等の副反応を起こしていないと考えられる。

”漆黒”と言われるほどの黒い漆は、古くから生漆と鉄粉末等から精製されてきたが⁶⁾⁷⁾⁸⁾、これまでの結果から考えると生漆に酸化等の副反応が少ない、最も良い組み合わせであったと推察される。

謝 辞

LS-MS分析をして頂いた島津製作所応用技術部京都分析センター、荒川清美様にお礼申し上げます。

引用文献・脚注

- 1) この報文を”機能性漆の開発研究(第6報)”とする。
- 2) 前報(第5報), 蛭川 彰, 畑 篤: ”生漆と金属粉末との反応生成物”, 高岡短期大学紀要, 4, 107-112 (1993).
- 3) 蛭川 彰, 畑 篤: ”生漆と金属粉末との反応”, 高岡短期大学紀要, 3, 1-10 (1992).
- 4) R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, and J. Kumanotani: ”Engymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera* ”, J. Org. Chem., 50, 2613-2621(1985).
- 5) 宮腰哲雄: 第7回「漆を科学する会」1993.
- 6) 丸山高志: 日本漆工(日本の漆工 其の一 材料と用具), 日本漆工協会, 1987, p20.
- 7) 沢口悟一: 日本漆工の研究, 美術出版社, 1972, pp144-145.
- 8) 永瀬喜助: 漆の本(天然漆の魅力を探る), 研究社, 1986, pp. 165-167.

On the Molecular Structures of the Reaction Products of the Sap of Lacquer Tree with Metallic Powders by a Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer Analyser¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received October 29, 1993)

ABSTRACT

The reaction products of the sap of a lacquer tree with zinc, iron, and manganese powder were analyzed with a liquid chromatograph-mass spectrometer using an ODS column. The reaction products were influenced by the metallic species used. Both zinc and manganese metals produced a triol-compound as an adduct of triene type-urushiol with water, whereas, iron metal produced no specific compounds.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree, Urushiol, Metallic powder, Liquid chromatograph-mass spectrometer analyser

1) "Fine japan 6"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College ; Futagami-machi,